Article principal recouvrant en partie la

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

PAR

Pierre LETELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : CARACTÉRISATION DES SOLVANTS PURS OU MIXTES PAR UNE VARIABLE UNIQUE ET REPRÉSENTATIONS GRAPHIQUES DES PROPRIÉTÉS ACIDE-BASE DES SOLUTÉS, INDÉPENDANTES DU MILIEU

Soutenue le 12 OCT. 1973 devant la Commission d'examen.

MM. SOUCHAY — *Président.*
CHEMLA, SCHAAL, Mme COURTOT — *Examinateurs.*

IMPRIMERIE DURAND
28600LUISANT
—
1973

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 9001

Article principal recouvrant en partie la

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

PAR

Pierre LETELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : CARACTÉRISATION DES SOLVANTS PURS OU MIXTES PAR UNE VARIABLE UNIQUE ET REPRÉSENTATIONS GRAPHIQUES DES PROPRIÉTÉS ACIDE-BASE DES SOLUTÉS, INDÉPENDANTES DU MILIEU

Soutenue le devant la Commission d'examen.

MM. SOUCHAY — *Président.*
CHEMLA, SCHAAL, Mme COURTOT — *Examinateurs.*

IMPRIMERIE DURAND
28600LUISANT
—
1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1973 n° 5 p. 1569

N° 265. — Influence du solvant sur les solubilités de composés organiques. Corrélations avec les variations des effets de substituants.

par Pierre LETELLIER.

(Laboratoire du Professeur Schaal, Physico-chimie des solutions, LA 146, ENSCP, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005-Paris.)

(Manuscrit reçu le 18.11.72.)

L'étude des solubilités de divers composés organiques dans plusieurs mélanges d'eau et d'alcools, de dioxanne ou de diméthylsulfoxyde fait apparaître des corrélations entre les influences de ces divers milieux. En particulier, si deux mélanges dissolvent également un composé donné, les solubilités de nombreux autres composés dans ces deux solvants mixtes seront, elles aussi, égales. Une relation empirique a été proposée pour justifier ces résultats et son extension permet de retrouver les conclusions habituellement déduites des relations de Hammett. Elle permet, en outre, de prévoir de nouvelles corrélations entre solubilités et effets de substituants montrant, entre autres, que ces derniers prennent des valeurs identiques dans deux solvants mixtes possédant le même pouvoir de dissolution, ce qui a été vérifié expérimentalement.

La comparaison des propriétés d'un même soluté X dans deux milieux différents (solvant S_1 à la température T_1 et solvant S_2 à la température T_2) fait en général intervenir les paramètres de la réaction de transfert, réelle ou fictive :

$$X\,(S_1, T_1) \rightarrow X\,(S_2, T_2).$$

Lorsque la température est maintenue constante, on introduit habituellement un coefficient de transfert (également appelé coefficient d'effet de solvant, ou de solvatation) qui est lié à la variation d'enthalpie libre normale correspondant à la réaction de transfert et permet de calculer l'activité du soluté rapportée à un système quand elle a pu être mesurée dans l'autre. Une généralisation (1) des conventions précédentes conduit à définir le coefficient de transfert ${}^{S_1T_1}\Gamma^{S_2T_2}(X)$ par :

$$\log {}^{S_1T_1}\Gamma^{S_2T_2}(X) = \frac{1}{2{,}3\ R}\left[\frac{{}^{S_2T_2}\mu^o(X)}{T_2} - \frac{{}^{S_1T_1}\mu^o(X)}{T_1}\right] \qquad [1]$$

ce qui permet de traiter les changements de température au moyen de relations analogues à celles qui ont été établies pour les changements de solvants. La comparaison de ces expressions avec les relations classiques de Hammett a mis en évidence quelques propriétés particulières aux coefficients de transfert des composés organiques appartenant à une même série réactionnelle et ceci nous a conduit à proposer une définition empirique dont nous avons vérifié les conséquences expérimentales dans les mélanges d'eau et de méthanol (1). De nouvelles mesures, effectuées dans d'autres solvants (mélanges d'eau et diméthylsulfoxyde, de dioxanne ou d'isopropanol) nous ont permis de contrôler la généralité des hypothèses avancées et de faire apparaître, pour la première fois, des corrélations entre paramètres mesurables (effets de substituants et solubilités) indépendantes du solvant considéré.

La comparaison des résultats obtenus pour diverses séries de solutés fait également apparaître des corrélations simples entre les influences des solvants sur des composés appartenant à des séries différentes. En effet, la représentation du pK_a de phénols diversement substitués en fonction du pK_a des ions anilinium correspondants, mesurés dans un même solvant, conduit à un graphe linéaire [corrélation de ROBINSON (2)]; les pentes des droites ainsi obtenues dépendent cependant du milieu considéré (1, 3), ce qui implique que l'influence des solvants sur les effets des substituants dépend essentiellement des fonctions chimiques sur lesquelles s'exercent ces effets. Ainsi, l'addition de méthanol amplifie généralement les effets des substituants par rapport au milieu aqueux mais cette influence est beaucoup plus importante dans le cas des phénols que dans celui des ions anilinium. Ces diverses considérations nous ont conduit à préciser les équations initiales afin d'y faire apparaître explicitement un terme correspondant à chacun des groupements fonctionnels utilisés. Les relations fondamentales ainsi obtenues permettent de retrouver l'ensemble des propriétés déjà établies expérimentalement et sont donc vérifiées par leurs conséquences.

I. — Définitions.

Les exemples choisis appartiennent à diverses séries d'acides organiques (ions anilinium ou pyridinium, acides benzoïques, phénols). Nous désignerons par HGH et HG^- l'acide et la base conjuguée formant le couple fondamental d'une série réactionnelle F, par XGH et XG^- le couple obtenu en remplaçant l'atome d'hydrogène par le substituant X dans le système de base. La réaction d'échange protonique :

$$HGH + XG^- \rightleftharpoons HG^- + XGH \qquad [2]$$

caractérise l'effet du substituant X sur le système F dans chaque milieu (S, T); sa constante d'équilibre sera désignée par : ${}^{ST}K(X, F)$. Les relations de Hammett s'écrivent alors :

$${}^{ST}pK(X, F) = \rho(S, T, F).\sigma(X)$$

et permettent de calculer les différences entre les effets

du substituant X dans le milieu S et dans l'eau (E), pour une même température T, par :

$$^{ST}pK(X, F) - {}^{ET}pK(X, F) = \sigma(X)[\rho(S, T, F) - \rho(E, T, F)] \quad [3]$$

Cette différence peut également être calculée au moyen des coefficients de transfert :

$$^{ST}pK(X, F) - {}^{ET}pK(X, F) = \log \frac{\Gamma^{ST}(HG^-)\ \Gamma^{ST}(XGH)}{\Gamma^{ST}(XG^-)\ \Gamma^{ST}(HGH)} \quad [4]$$

si l'on convient de réserver la notation $\Gamma^{ST}(i)$ au transfert du soluté i entre l'eau (à 25 °C) et le solvant S à la température T. Cette notation spécifique ne fait que souligner le rôle particulier du solvant eau qui est presque toujours utilisé comme milieu de référence et dans lequel ont été fixées les conventions d'origine dont découlent les valeurs numériques de l'activité (H^+) ou des $\sigma(X)$. L'existence des équations [3] et [4] implique une relation entre les paramètres qui y figurent et nous avons montré (1) que les propriétés des composés i appartenant à une même famille G (*) sont correctement décrites si l'on introduit les coefficients de transfert sous la forme :

$$\log \Gamma^{ST}(i, G) = \alpha(i)\ [\rho(S, T, G) - \rho(E, T, G)]. \quad [5]$$

Cette équation de définition n'implique aucune relation simple entre les paramètres de transfert de deux composés moléculaires i et j appartenant à deux familles différentes G_1 et G_2 puisque l'on a simplement :

$$\log \Gamma^{ST}(i, G_1) = \frac{\alpha(i)}{\alpha(j)}\left[\frac{\rho(S, T, G_1) - \rho(E, T, G_1)}{\rho(S, T, G_2) - \rho(E, T, G_2)}\right] \log \Gamma^{ST}(j, G_2)$$

Or l'expérience montre qu'il est possible de corréler les variations de solubilité de tels composés lorsque les mesures sont effectuées à température constante dans des solvants mixtes de composition variable. L'étude que nous avons effectuée porte sur les coefficients de transfert de nombreux composés dans plusieurs mélanges hydro-organiques et nous avons constaté qu'à quelques rares exceptions près, les mesures conduisent toujours à des corrélations linéaires du type :

$$\log \Gamma^{ST}(i, G_1) = A \log \Gamma^{ST}(j, G_2) \quad [6]$$

où le coefficient angulaire A ne dépend pas du solvant considéré. Comme le coefficient de transfert d'un composé i peu soluble entre l'eau et le solvant S est inversement proportionnel à la solubilité de i dans le milieu S (**) [notée $C^{ST}_{sat}(i)$], la relation [6] est, dans ce cas, équivalente à :

$$-\log C^{ST}_{sat}(i) = \text{Cste} + A[-\log C^{ST}_{sat}(j)]. \quad [6']$$

Les solubilités de composés très divers ont été mesurées dans les solvant mixtes eau-méthanol (14, 15, 18) et les résultats obtenus vérifient parfaitement la condition [6'] compte tenu des imprécisions inhérentes aux déterminations de ce type. Le caractère général de cette propriété est illustré par la figure 1, où les composés i représentés appartiennent à plusieurs familles chimiques différentes.

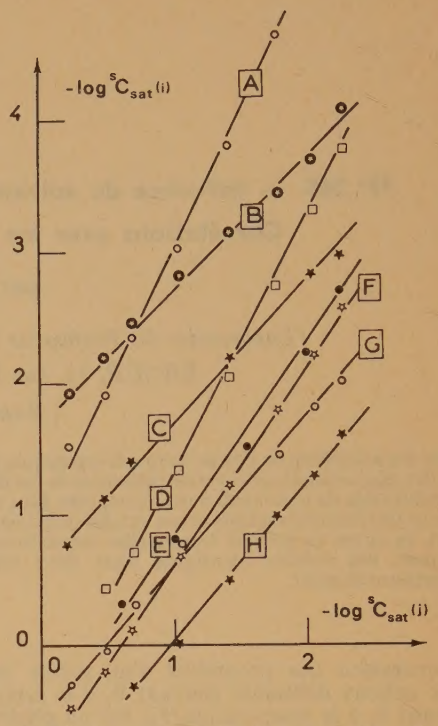

Fig. 1. — Corrélations entre solubilités dans les mélanges d'eau et de méthanol. Le composé de référence j est la nitro-3 aniline et les droites A à H se rapportent aux composés i suivants : N,N-diméthylparaphénylazoaniline (A), trinitro-2,4,6 aniline (B), dinitro-2,4 anisole (C), amino-4 azobenzène (D), acide paratoluique (E), dichloro-2,4 aniline (F), nitro-2 phénol (G) et acide benzoïque (H) (14, 15, 18).

Cette propriété fondamentale conduit à faire apparaître en facteur dans l'équation de définition [5] un facteur $f(G)$ caractéristique de la famille de solutés, soit :

$$\log \Gamma^{ST}(XGH) = \alpha(X)\, f(G)\, P(E, S, T) \quad [7]$$

où

$\alpha(X)$ est une constante propre au substituant X (nature et position),

$f(G)$ est une constante spécifique à la famille G, indépendante du substituant et du solvant,

$P(E, S, T)$ que nous appellerons variable de transfert isotherme ne dépend que du solvant S considéré, du solvant de référence, (l'eau dans notre cas) et de la température choisie.

II. — Relations de corrélation.

La relation [7] implique de nombreuses corrélations entre les solubilités dans différents solvants, ainsi qu'entre ces solubilités et les constantes d'équilibre. Nous allons les exposer successivement pour montrer leur vérification expérimentale et discuter leurs conséquences.

Les équations précédentes ont été établies pour un transfert généralisé de solvant et de température, leur illustration sera par contre effectuée dans le cas particulier d'un transfert de solvant à température constante. Les notations seront cependant conservées afin de ne pas alourdir les expressions utilisées.

(*) Le terme de famille est employé dans ce cas avec un sens particulier : la série réactionnelle F qui intervient dans la relation de Hammett comprend des couples du type XGH/XG^- et fait donc intervenir deux familles de composés G_1 et G_2, les acides XGH et les bases XG^-.

(**) Les coefficients de transfert sont calculés à partir des mesures de solubilités par :

$$-\log \Gamma^{ST}(i) = \log c^{ST}{}_{sat.}(i) - \log c^{ET}{}_{sat.}(i)$$

ce qui suppose la validité de l'approximation entre activités et concentrations. Ceci n'est justifié que si les valeurs expérimentales de $c_{sat.}$ ne sont pas trop élevées et nous n'avons pu, de ce fait, utiliser les nombreuses mesures effectuées par Thuaire (17) dans les mélanges d'eau et d'éthanol (l'auteur a d'ailleurs indiqué que les coefficients de transfert ainsi calculés doivent être considérés comme douteux).

A. — *Corrélations entre solubilités.*

Si l'on applique la relation [7] à deux composés i et j appartenant à des familles différentes G_1 et G_2, il vient :

$$\log \Gamma^{ST}(i, G_1) = \frac{\alpha(i)\, f(G_1)}{\alpha(j)\, f(G_2)} \log \Gamma^{ST}(j, G_2) \qquad [8]$$

et l'on retrouve la relation expérimentale [6].

Cas particuliers.

1) Si l'on compare deux composés appartenant à une même famille ($G_1 = G_2 = G$), on retrouve la relation simplifiée déjà indiquée dans un mémoire précédent (1); les termes relatifs au transfert ne diffèrent plus que par le rapport des paramètres de substituant.

2) Si, au contraire, on considère les coefficients de transfert isothermes d'un même soluté i entre plusieurs solvants S_1, S_2, S_3..., on est amené à poser :

$$\log {}^{s_1}\Gamma^{s_2}(i) = \alpha(i)\, f(G)\, P(S_1, S_2)$$

et ils sont liés par une relation linéaire :

$$\log {}^{s_1}\Gamma^{s_2}(i) = \frac{P(S_1, S_2)}{P(S_3, S_4)} \log {}^{s_3}\Gamma^{s_4}(i). \qquad [8']$$

L'étude de divers composés doit alors conduire à une droite unique et la figure 2 réalisée à partir des solubilités d'acides benzoïques substitués montre la validité de cette corrélation. La dispersion des points représentatifs autour des droites moyennes doit être considérée comme très faible compte tenu des valeurs élevées des solubilités de plusieurs produits qui ne permettent d'obtenir qu'une valeur approchée des coefficients de transfert.

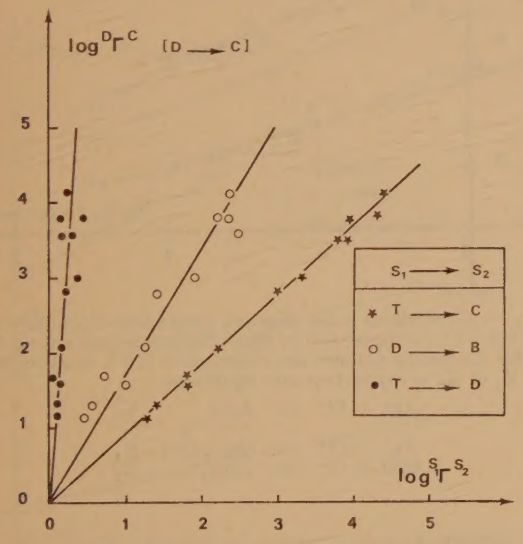

Fig. 2. — Vérification de la relation [8'] à partir des données expérimentales de Hancock et Idoux (4) relatives aux acides benzoïques dans le dioxanne (D), le tétrahydrofuranne (T), le benzène (B) et le cyclohexane (C).

Dans la mesure où les coefficients de transfert de composés neutres peuvent être calculés à partir des mesures de solubilités [cf. remarque (**)], la relation [8] entraîne :

$$\log C^{ST}_{sat.}(i) = \text{cste} + \frac{\alpha(i)\, f(G_1)}{\alpha(j)\, f(G_2)} \log C^{ST}_{sat.}(j) \qquad [9]$$

et il est donc possible de corréler les variations de solubilité d'un composé i quelconque avec celles de tout autre composé j appartenant ou non à la même famille. La figure 3 montre que cette corrélation est effectivement

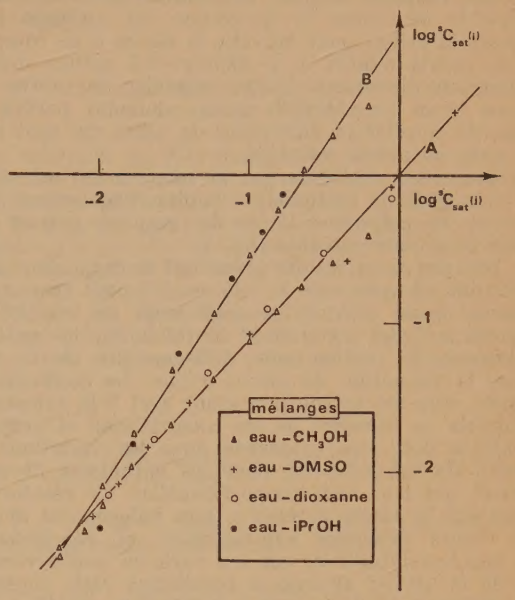

Fig. 3. — Vérification de la relation [9] dans plusieurs mélanges hydro-organiques. Le composé de référence j est la nitro-3 aniline; les droites A et B se rapportent respectivement à la nitro-4 aniline et à la dichloro-2,4 aniline.

indépendante de la nature du solvant organique utilisé et peut donc être employée pour prévoir les solubilités dans les solvants mixtes d'un type donné (eau-méthanol par exemple), à partir des mesures effectuées dans d'autres mélanges (eau-DMSO ou eau-dioxanne dans le cas de la

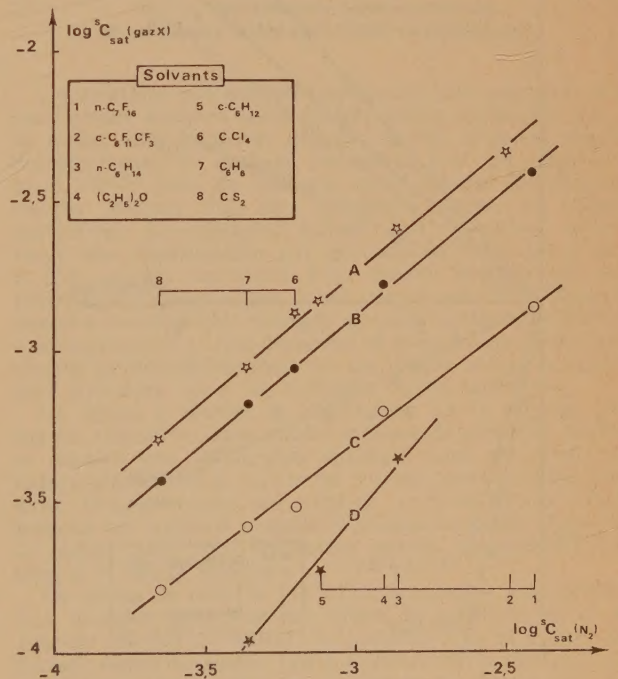

Fig. 4. — Vérification de la relation [9] pour des composés gazeux d'après les données de Jolley et Hildebrand (6). Les droites A à D correspondent à X = Ar (A), CO (B), H_2 (C) et Ne (D).

figure). Cette utilisation doit cependant être envisagée avec précautions car la solubilité dans un solvant mixte n'est pas toujours définie, la présence du soluté étant susceptible de forcer la démixtion du mélange (c'est d'ailleurs la raison pour laquelle la figure 3 ne comporte pas de points relatifs à la dichloro-2,4 aniline dans le système eau-dioxanne). Il faut signaler, en outre, que certains types de solvants mixtes donnent parfois des droites de corrélation différentes de celles qui sont obtenues avec les autres mélanges.

La propriété impliquée par la relation [9] est cependant très générale puisqu'elle s'applique également à des solubilités de polymères (5) ou de composés gazeux dans de très nombreux solvants (fig. 4).

3) Tous les exemples qui précèdent se rapportent à des solutés non chargés mais la relation [7] peut être utilisée également pour prévoir les coefficients de transfert de composés ioniques à condition toutefois que la constante diélectrique du milieu soit suffisamment élevée pour exclure la formation de paires d'ions. Le coefficient de transfert d'un sel en solution étant égal à la somme des coefficients de transfert de ses constituants, la propriété précédente doit être conservée pour les variations des produits de solubilité ou pour les enthalpies libres de transfert qui leur sont proportionnelles. Ce résultat est illustré sur la figure 5 relative aux halogénures alcalins dans divers mélanges eau-méthanol et eau-dioxanne. Bien que la solubilité de ces sels varie en sens inverse de celle de la nitro-3 aniline, la corrélation reste conservée conformément à [8] et une constatation analogue peut être faite avec le diméthylsulfoxyde qui dissout d'autant plus fortement les anilines et les phénols qu'il relargue mieux les composés précédents. D'autres corrélations

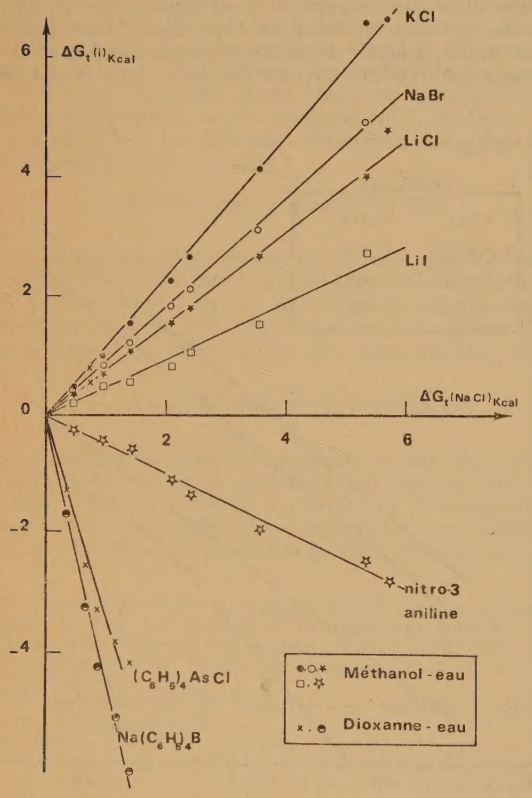

Fig. 5. — Corrélations entre les enthalpies libres de transfert d'halogénures alcalins; comparaison avec la nitro-3 aniline et les sels de $(C_6H_5)_4B^-$ et $(C_6H_5)_4As^+$ en milieu eau-méthanol et eau-dioxanne (7, 15, 19, 20).

linéaires entre produits de solubilité dans des solvants variés ont d'ailleurs été signalées par Parker et coll. (8).

Il est également possible de corréler avec la solubilité de composés neutres les constantes d'équilibre faisant intervenir des ions complexes ou des paires d'ions ainsi qu'en témoigne la figure 6 réalisée à partir des mesures d'Anderson, Butler et Wooley (9, 10) dans les mélanges eau-méthanol, eau-éthanol, eau-dioxanne et eau-acétone (*). L'unicité des droites de corrélation entre des phénomènes aussi différents dans plusieurs groupes de solvants mixtes justifie l'extension aux composés ioniques des relations initialement proposées pour des solutés neutres.

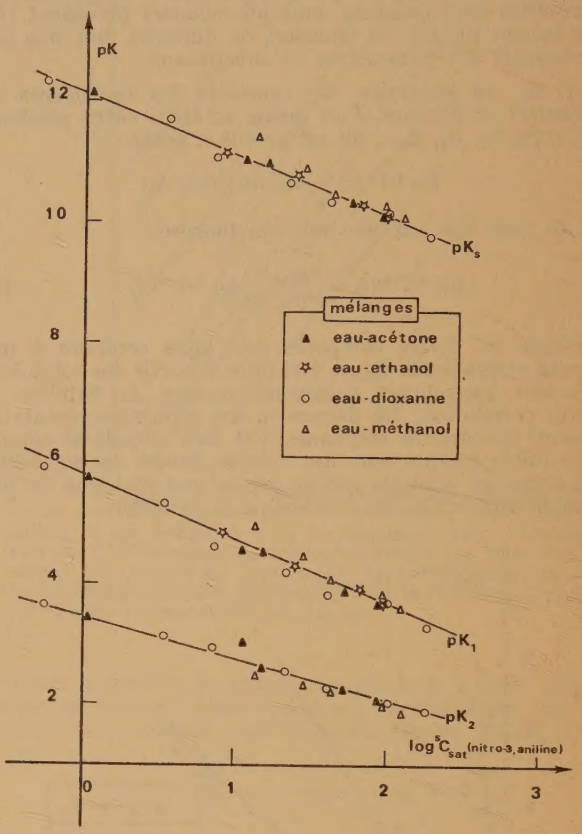

Fig. 6. — Corrélations entre diverses constantes d'équilibre et la solubilité d'un composé neutre dans plusieurs groupes de solvants mixtes d'après les données des références 9 et 10. Les constantes K_s, K_1 et K_2 se rapportent aux équilibres :

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \quad K_s$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons (Ag^+, Cl^-) \quad K_1$$

$$AgCl + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \quad K_2$$

B. — *Corrélations entre effets de substituants et solubilités.*

La variation de la constante ${}^{ST}K(X, F)$ qui décrit l'effet du substituant X sur la famille réactionnelle F entre l'eau et le milieu S peut être décrite au moyen des coefficients de transfert (relation [4]). Ces derniers se rapportent à deux espèces différentes : les acides XGH et HGH (famille G_a) et les bases XG^- et HG^- (famille G_b).

(*) Il n'est pas possible de prévoir l'enthalpie libre de transfert d'un sel lorsqu'il est partiellement associé en solution, mais les relations de corrélation s'appliquent aux diverses constantes d'équilibre une fois effectuée la séparation entre ions libres et paires d'ions.

L'application de la relation [7] conduit alors à :

$$^{ST}pK(X, F) - {}^{ET}pK(X, F) = [\alpha(X) - \alpha(H)][f(G_a) - f(G_b)]P\ (E, S, T) \quad [10]\ (*)$$

La comparaison avec [3] permet d'exprimer les coefficients de l'équation de Hammett à partir des paramètres précédents, soit :

$$\sigma(X) = \alpha(X) - \alpha(H)$$
$$\rho(S, T, F) - \rho(E, T, F) = [f(G_a) - f(G_b)]\ P(E, S, T)$$

où la série réactionnelle F est constituée par les couples acides-bases appartenant aux familles de composés G_a et G_b.

L'emploi simultané des équations [7] et [10] permet en outre de corréler les variations des effets de substituants aux variations du coefficient de transfert d'un composé i quelconque, appartenant à une famille différente G et possédant le substituant X_i. On obtient en effet par élimination de P(E, S, T) entre ces deux équations :

$$^{ST}pK(X, F) - {}^{ET}pK(X, F) = \frac{\alpha(X) - \alpha(H)}{\alpha(X_i)} \frac{f(G_a) - f(G_b)}{f(G)} \log \Gamma^{ST}(i) \quad [11]$$

Pour i, X et F fixés, cette relation linéaire est indépendante du solvant S utilisé. Pour vérifier cette propriété, nous avons eu recours à des composés i non chargés et la corrélation peut alors être effectuée directement à partir des mesures de solubilités. Il vient en effet :

$$^{ST}pK(X, F) = \text{cste} - \frac{\sigma(X)}{\alpha(X_i)} \frac{f(G_a) - f(G_b)}{f(G)} \log c^{ST}_{sat.}(i) \quad [11']$$

Nous avions indiqué précédemment (1) l'existence d'une telle relation linéaire lorsque le composé i appartient à la série réactionnelle F. La relation [11'] est plus générale puisqu'elle permet l'emploi d'un composé neutre i quelconque. La figure 7 illustre cette corrélation dans deux groupes de solvants mixtes : les mélanges eau-dioxanne et eau-DMSO.

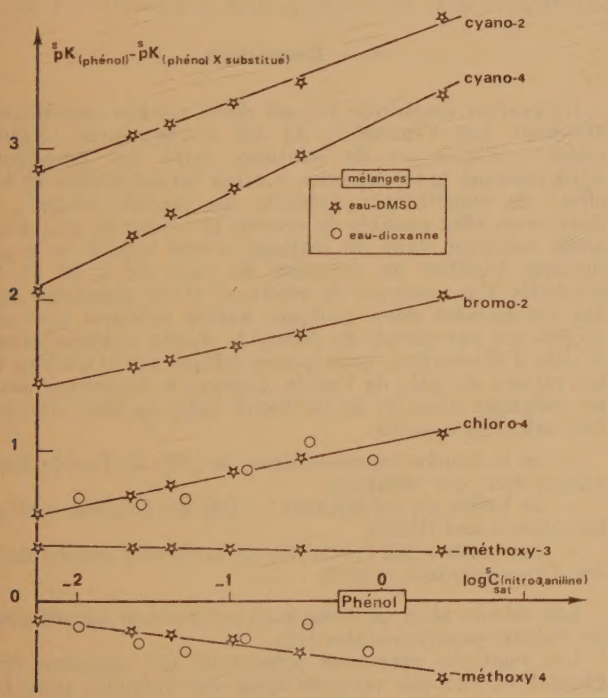

Fig. 7. — Variation des effets de substituants sur l'ionisation des phénols en milieu eau-dioxanne et eau-DMSO (11, 12).

(*) La relation ainsi déduite est analogue, dans sa forme, à celle qui avait été proposée par Grunwald et Winstein (22) sous le nom de postulat d'activité. Ce dernier apparaît alors comme une conséquence de (7), ce qui sera discuté par ailleurs (23).

C. — *Corrélations entre effets de substituants relatifs à des séries différentes.*

Les relations de Hammett impliquent l'existence de corrélations entre les effets des substituants sur des séries réactionnelles différentes; la relation de Robinson (2) entre les pK_a des ions anilinium et des phénols en est un des exemples les plus classiques. L'équation [10] permet de faire apparaître des corrélations de ce type lors d'un changement de solvant. Soient, en effet, HGH/HG$^-$ et HG'H/HG'$^-$ les deux couples de base de deux séries réactionnelles F et F', X et Y deux substituants quelconques; la relation [10] entraîne, par élimination de P(E, S, T) :

$$^{ST}pK(X, F) - {}^{ET}pK(X, F) = \frac{\sigma(X)}{\sigma(Y)} \frac{f(G_a) - f(G_b)}{f(G_a') - f(G_b')} [^{ST}pK(Y, F') - {}^{ET}pK(Y, F')] \quad [12]$$

Pour F, F', X et Y fixés, cette relation indépendante du solvant peut encore être écrite :

$$^{ST}pK(X, F) = \frac{\sigma(X)}{\sigma(Y)} \frac{f(G_a) - f(G_b)}{f(G'_a) - f(G'_b)} {}^{ST}pK(Y, F') + \text{cste} \quad [12']$$

Nous avons vérifié cette propriété dans plusieurs solvants mixtes. Une telle corrélation ne peut être établie à partir des relations de Hammett et découle de l'équation [10] car celle-ci fait apparaître un facteur commun P(E, S, T) dans les constantes réactionnelles $\rho(S, T, F)$ et $\rho(S, T, F')$ caractérisant les deux séries F et F' dans un même milieu (S, T).

III. — Vérification expérimentale dans divers mélanges hydro-organiques.

Les relations précédentes impliquent non seulement des corrélations linéaires entre les grandeurs envisagées mais, en outre, elles imposent que les droites obtenues soient indépendantes du solvant considéré. Ceci est effectivement vérifié dans les mélanges eau-méthanol (1) puisque chaque mélange doit être considéré comme un milieu particulier. La méthode utilisée fait cependant intervenir une classification par groupes de mélanges d'eau et d'un solvant organique. Pour vérifier la généralité des propositions précédentes, nous avons effectué d'autres mesures de solubilités dans les solvants mixtes eau-DMSO, eau-isopropanol et eau-dioxanne et nous avons représenté chaque groupe de résultats sur une figure unique comportant plusieurs types de mélanges hydro-organiques.

La figure 3 illustre la vérification de la relation [9] sur les solubilités dans quatre groupes de solvants mixtes et montre que les droites obtenues sont effectivement indépendantes de la *nature* du solvant mixte utilisé. Par suite, lorsqu'il existe des solvants (purs ou mixtes) dans lesquels un composé possède la même solubilité, il en est de même pour tous les autres solutés appartenant, ou non, à la même famille.

De même, la relation [11'] fait apparaître une corrélation entre la grandeur des effets de substituants et le pouvoir solvant du milieu, indépendante de la nature du solvant mixte considéré. Les données relatives aux phénols substitués, rassemblées sur la figure 7, concernent les mêmes mélanges et l'on observe effectivement que chaque effet de substituant prend la même valeur dans tous les solvants mixtes qui dissolvent la même quantité du pro

TABLEAU I

Solubilité des nitro-3 et nitro-4 aniline (A et B) *dans les mélanges eau-DMSO et eau-dioxanne à 25 °C.*

% DMSO en masse	0	10	20	30	40	50	60	70
$\log c^s_{sat.}$ (A)	— 2,52	— 2,30	— 2,08	— 1,82	— 1,52	— 1,06	— 0,58	— 0,08
$\log c^s_{sat.}$ (B)	— 2,27	— 2,06	— 1,88	— 1,68	— 1,40	— 1,00	— 0,54	— 0,08

% dioxanne en masse	0	10	20	30	40	50	60	
$\log c^s_{sat.}$ (A)	— 2,52	— 2,16	— 1,78	— 1,34	— 0,90	— 0,52	+ 0,14	
$\log c^s_{sat.}$ (B)	— 2,27	— 1,96	— 1,64	— 1,28	— 0,88	— 0,50	— 0,06	

duit de référence (la nitro-3 aniline dans le cas présent). La linéarité constatée sur la figure 1 entre solubilités montre que ce résultat est indépendant du composé de référence choisi. Nous indiquerons à titre d'exemple que les effets de substituants prennent la même valeur dans le méthanol pur et les mélanges eau-DMSO (à 65 % en masse de DMSO) et eau-dioxanne (à 55 % de dioxanne) qui présentent le même pouvoir de dissolution. La représentation utilisée met en évidence le pouvoir différenciant du diméthylsulfoxyde dont les propriétés dissolvantes élevées entraînent une exaltation des effets de substituants. Les valeurs reportées précédemment indiquent pour le 1,4-dioxanne un pouvoir différenciant supérieur, mais la faible constante diélectrique des milieux riches en dioxanne limite les mesures d'acidité à des pourcentages où cet effet est moins important que dans le DMSO pur.

La figure 8 se rapporte aux acides benzoïques substitués dont certains pK_a ont été déterminés par Halle (3). La linéarité prévue par [11′] est effectivement observée pour tous les composés mono- ou disubstitués étudiés à l'exception toutefois de l'acide amino-3 benzoïque dont la courbe représentative présente une cassure. Or il a été montré que cet acide se présente sous deux formes tautomères dont l'une est zwittérionique et que, pour les milieux comportant moins de 30 % de DMSO, l'ionisation porte concurremment sur la fonction acide carboxylique et sur l'ion aminium (11, 16). Le graphe rend compte de cette propriété et, si l'on remplace le pK apparent expérimental par la constante vraie, caractéristique de la fonction — COOH, on obtient à nouveau une droite parfaitement définie.

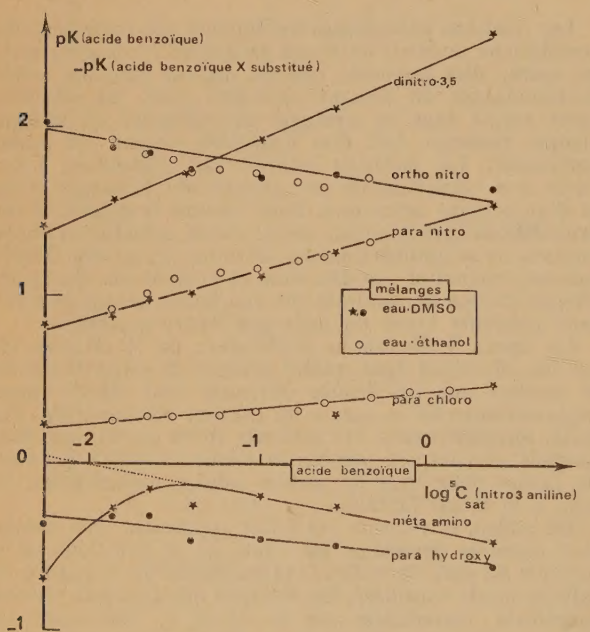

Fig. 8. — Variation des effets de substituants sur l'ionisation des acides benzoïques dans les milieux eau-DMSO et eau-méthanol (3, 21).

La figure montre que l'effet des substituants est amplifié par la présence de solvant organique sauf dans le cas du dérivé *ortho*-nitré, ce qui indique que celui-ci n'appartient pas à la série (au sens de Hammett); la corrélation reste cependant linéaire conformément à [12′].

La vérification expérimentale des relations [9] et [11′] entraîne, sans qu'il soit nécessaire d'en présenter une autre illustration, la vérification de toutes les autres conséquences déjà indiquées de l'équation de définition [7].

IV. — **Conclusion.**

L'équation empirique [7] est donc vérifiée expérimentalement par l'ensemble de ses conséquences. Parmi celles-ci, l'existence de relations entre des grandeurs apparemment indépendantes comme les solubilités et les effets de substituants présente un intérêt certain. Il devient en effet possible de prévoir la valeur du pK_a d'un acide substitué dans un mélange donné quand on a pu mesurer l'acidité du composé de base (X = H) et la solubilité d'un composé de référence si ces grandeurs ont été déterminées dans quelques autres solvants purs ou mixtes qui ont permis de définir la droite représentative. A titre d'illustration, nous avons indiqué sur le tableau II les valeurs du pK_a de l'acide hydroxy-4 benzoïque dans les mélanges d'eau et de méthanol telles qu'elles peuvent être calculées à partir :

— de la courbe représentative du pK_a de l'acide benzoïque dans ces mélanges,

— de l'effet du substituant — OH en position 4 dans les milieux eau-DMSO,

— des valeurs des solubilités de la nitro-3 aniline dans ces divers solvants mixtes.

Les valeurs ainsi calculées sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales (16).

Les relations proposées présentent un caractère très général et ont été vérifiées dans des solvants purs ou mixtes variés. Il faut remarquer toutefois que si les corrélations entre solubilités incluent les mesures effectuées en milieux de basse constante diélectrique, il n'en est plus de même pour les corrélations entre effets de substituants et solubilités dans ces mêmes milieux, car les réactions d'échange protonique sont alors limitées par la formation de paires d'ions.

Les relations exposées dans cet article décrivent, indé-

TABLEAU II

% CH_3OH	8,2	16,4	25,0	33,5	43,2	53,0	63,6	74,6
pK calc.	4,66	4,86	5,06	5,28	5,56	5,88	6,24	6,66
pK exp. (16)	4,68	4,88	5,05	5,28	5,58	5,78	6,16	6,66

pendamment du milieu, le comportement de composés appartenant constamment à une même série réactionnelle; elles perdent toute valeur si le changement de solvant entraîne une modification du mode de réaction du composé étudié qui cesse alors d'appartenir à la famille (le cas de l'acide amino-3 benzoïque, déjà cité, est un bon exemple d'un tel comportement).

Les relations précédentes indiquent, en outre, la possibilité de faire apparaître sur un même graphique des propriétés communes à des solvants mixtes différents. On peut donc envisager, au moins pour des applications limitées, de caractériser ceux-ci par une variable unique, convenablement choisie (ce qui avait été tenté sur les représentations en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du milieu avant qu'il apparaisse que le choix de cette variable ne conduit pas à des résultats satisfaisants et que des milieux isodiélectriques sont susceptibles de posséder des propriétés très différentes). Le choix d'une telle variable et les conséquences que l'on peut en tirer seront discutés dans un article ultérieur.

Bibliographie.

(1) P. Letellier, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 973.
(2) R. A. Robinson, *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 1964, **68** *A*, 159; 1967, **71** *A*, 213.
(3) J.-C. Hallé et R. Schaal, *Anal. chim. Acta*, 1972, **60**, 197.
(4) C. K. Hancock et J.-P. Idoux, *J. org. Chem.*, 1967, **32**, 1931.
(5) C. M. Hansen, *J. Paint. Technol.*, 1967, **39**, 104.
(6) J. E. Jolley et J. H. Hildebrand, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 1050.
(7) D. F. Feakins, *Physico-Chemical Processes in mixed aqueous solvents*, édité par F. Franks, Heineman Educational Books Ltd., Londres, 1967, p. 71.
(8) R. Alexander, E. C. F. Ko, Y. C. Mac et A. J. Parker, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 3703.
(9) K. P. Anderson, E. A. Butler, D. R. Anderson et E. M. Woolley, *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 3566.
(10) K. P. Anderson, E. A. Butler et E. M. Woolley, *J. phys. Chem.*, 1971, **75**, 93.
(11) J.-C. Hallé, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 2047.
(12) D. Meeroff, *Thèse* 3e *Cycle*, Paris, 1971.
(13) O. Fillaux, R. Gaboriaud et R. Schaal, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, **263** *C*, 989.
(14) J. Lelièvre, R. Gaboriaud et R. Schaal, *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 917.
(15) R. Gaboriaud, *Ann. Chim.*, 1967, **2**, 201.
(16) I. Mentré, *Thèse*, Paris, 1970, CNRS nº AO 4954.
(17) R. Thuaire, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 3815.
(18) J. Juillard, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 1894.
(19) D. Feakins, K. G. Lawrence et R. P. T. Tomkins, *J. chem. Soc.*, 1967, A, p. 1909.
(20) S. Villermaux, V. Baudot et J.-J. Delpuech, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 1782.
(21) R. Thuaire, *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 1076.
(22) E. Grünwald et S. Winstein, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 846.
(23) P. Letellier et R. Gaboriaud, *J. Chim. phys.*, à paraître.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France.*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2e trimestre 1973.
Masson et Cie éditeurs, Paris.

Imprimé en France